

09/037897

PCT/EP 00/02890

BUNDESPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 11 MAY 2000

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17 1(a) OR (b)



EPO - Munich
31

EJV 12 April 2000

EP00/2890

Bescheinigung

Die CemeCon-Ceramic Metal Coatings- Dr.-Ing. Antonius Leyendecker GmbH in Aachen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Diamantbeschichtetes Bauteil und Verfahren zu seiner
Herstellung"

am 31. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 23 C und B 23 B der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 4. April 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Joost

Aktenzeichen: 199 14 585.7

(05663.3)

Beschreibung

5

Die Erfindung bezieht auf ein beschichtetes Bauteil, insbesondere ein beschichtetes Werkzeug zur Zerspanung, mit einem Substrat und einer auf dem Substrat aufgebrachten Kohlenstoffschicht, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur aufweist, sowie auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Bauteils.

10 Zur Herstellung dieser beschichteten Bauteile, die auch als diamantbeschichtet bezeichnet werden, werden bislang CVD-Verfahren eingesetzt. Als Substratmaterialien, insbesondere für Hochleistungswerkzeuge zur spanenden und spanlosen Umformung zu bearbeitender Werkstücke, werden Hartmetall- oder Cermet-Materialien eingesetzt, die mit einem der genannten Verfahren mit einer Diamantschicht versehen werden. Diese 20 Substratmaterialien bestehen beispielsweise aus Carbiden, denen Nitride o.ä. beigemischt sein können und die in einer metallischen Matrix, typischerweise Kobalt und/oder Nickel und/oder Eisen eingebettet sind. Ein bekanntes Beispiel ist Wolframcarbid mit 0,2 bis 20 Gew.-% Kobalt.

25

Bei den üblichen Verfahren zur Aufbringung von Diamantschichten auf Substrate kommt es häufig vor, daß bei den konventionellen Diamantschichten Abplatzungen auftreten, die eine Weiterverwendung des Werkzeugs in vielen Fällen vermeiden.

30

Aufgrund der Abplatzungen wird somit die Standzeit konventioneller Werkzeuge mit Diamantbeschichtungen erheblich herabgesetzt.

35

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde,

ein beschichtetes Bauteil mit einem Substrat und einer auf dem Substrat aufgebrachten Kohlenstoffsicht mit Kohlenstoff in Diamant-Kristallstruktur zu schaffen, bei dem die Gefahr von Abplatzungen der Kohlenstoffsicht wirksam ver-
5 ringert wird. Weiterhin soll auch ein Verfahren zur Her-
stellung eines solchen Bauteils angegeben werden.

Die Aufgabe wird bei einem beschichteten Bauteil mit einem Substrat und einer auf dem Substrat aufgebrachten ersten
10 Kohlenstoffsicht, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur aufweist, dadurch gelöst, daß mindestens eine in Bezug auf das Substrat weiter außen als die erste Kohlenstoffsicht angeordnete zweite Kohlenstoffsicht vorgesehen ist, bei der der Anteil an
15 Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur geringer ist als der vorbestimmte Anteil an Kohlenstoff mit Kristall-Diamantstruktur in der ersten Kohlenstoffsicht.

Bevorzugt ist der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kri-
20 stallstruktur in der ersten Kohlenstoffsicht sehr hoch, beispielsweise entsprechend bisher eingesetzten Diamant- beschichtungen bei Werkzeugen zur spanabhebenden Bearbeitung von Werkstücken. Überraschenderweise ist festgestellt wor-
den, daß in dem Fall, wenn die zweite Kohlenstoffsicht einen gegenüber der ersten Kohlenstoffsicht geringeren
25 Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur hat, die Bildung von Rissen in der Kohlenstoffsicht insgesamt wirk-
sam vermindert werden kann, so daß Abplatzungen sehr viel seltener auftreten.

30 Grundsätzlich enthalten sowohl die erste als auch die zweite Kohlenstoffsicht weit überwiegend Kohlenstoff in Diamant- Kristallstruktur (80-100%). Diese Schichten werden in der Literatur meist als Diamantschichten bezeichnet. Beim übri-
35 gen Kohlenstoff handelt es sich um Graphit oder amorphe

Phasen.

Es wird vermutet, daß die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der ersten und der zweiten Kohlenstoffschicht zu einer Verminderung der Rißbildung beitragen. Da in der zweiten Kohlenstoffsicht die Anteile an Kohlenstoff mit Graphit-Kristallstruktur und amorpher Struktur gegenüber der ersten Kohlenstoffsicht erhöht sind, ist auch der Wärmeausdehnungskoeffizient gegenüber der ersten Kohlenstoffsicht erhöht. Dies kann folgende Auswirkungen haben:

Die erste Kohlenstoffsicht wird, wie im Stand der Technik bekannt, bei einer Substrattemperatur $> 600^{\circ}\text{C}$ abgeschieden, wonach das fertiggestellte Bauteil abgekühlt wird. Da der Wärmeausdehnungskoeffizient gängiger Substratmaterialien etwa um ein Mehrfaches größer als derjenige von Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur ist (z.B. bei Hartmetall ca. 5-fach), entsteht in der ersten Kohlenstoffsicht eine Druckspannung. Durch Aufbringen der zweiten Kohlenstoffsicht mit gegenüber der ersten Kohlenstoffsicht erhöhtem Wärmeausdehnungskoeffizienten kann die zweite Kohlenstoffsicht eine Zugspannung auf die erste Kohlenstoffsicht ausüben, so daß Abplatzungen weitestgehend vermieden werden. Insbesondere können durch die unterschiedlichen Spannungszustände in der ersten und in der zweiten Kohlenstoffsicht beispielsweise bei einem beschichteten Werkstoff auftretende Risse in der zweiten Kohlenstoffsicht aufgehalten werden, und die Rißspitze kann die erste Kohlenstoffsicht nicht mehr erreichen.

Ein weiterer Vorteil des beschichteten Bauteils besteht darin, daß die Duktilität und Glätte der zweiten Kohlenstoffsicht ebenfalls dazu beiträgt, daß seltener Risse entstehen.

35

Die gegenüber der Glätte der üblicherweise als äußerste Schicht eingesetzten Kohlenstoffsicht erhöhte Glätte der zweiten Kohlenstoffsicht führt darüber hinaus dazu, daß beim Einsatz des beschichteten Bauteils in der Zerspanung 5 die Schnittkräfte und die Neigung zu Materialaufschmierung geringer sind. Daraus ergeben sich ebenfalls verbesserte Standzeiten, während außerdem eine höhere Qualität der Oberfläche des bearbeiteten Werkstücks, insbesondere dessen Glätte erreicht wird.

10

Das beschichtete Bauteil kann neben der ersten und der zweiten Kohlenstoffsicht auch weitere Materialschichten aufweisen, wobei der hier verwendete Begriff "Substrat" in dem Sinne zu verstehen ist, daß damit das unter der ersten Kohlenstoffsicht liegende Material gemeint ist. Es ist ebenfalls möglich, daß zwischen der ersten Kohlenstoffsicht und der zweiten Kohlenstoffsicht oder in bezug auf das Substrat jenseits der zweiten Kohlenstoffsicht weitere Materialschichten angeordnet sind. Wesentlich ist, daß in 15 bezug auf das Substrat von innen nach außen zunächst eine Kohlenstoffsicht mit vorbestimmtem Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur vorliegt, während weiter außen die zweite Kohlenstoffsicht folgt.

25

Die zweite Kohlenstoffsicht kann unmittelbar auf der ersten Kohlenstoffsicht aufgebracht sein. Bei dieser Ausführungsform haben sich sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Haftfestigkeit und Rißbeständigkeit der Kohlenstoffsichten gezeigt.

30

Es ist jedoch ebenfalls möglich, daß zwischen der ersten und der zweiten Kohlenstoffsicht eine Zwischenschicht gebildet ist, bei der der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur stetig von der ersten Kohlenstoffsicht in Richtung auf die zweite Kohlenstoffsicht abfällt. Diese Aus- 35

führungsform unterscheidet sich von der vorhergehend erläuterten Ausführungsform im wesentlichen dadurch, daß der Übergang im Anteil an Kohlenstoff mit Kristall-Diamantstruktur nicht abrupt, sondern räumlich ausgedehnt er-
5 folgt.

Vorzugsweise weist das Bauteil eine Gesamtschichtdicke der ersten Kohlenstoffsenschicht und der zweiten Kohlenstoffsenschicht im Bereich von 1 bis 40 μm auf, wobei die Wertebereiche 4
10 bis 20 μm und 6 bis 15 μm jeweils zu zunehmend besseren Ergebnissen für die Haftfestigkeit der Kohlenstoffschichten führen.

Das Verhältnis der Dicke der ersten Kohlenstoffsenschicht zu
15 der Dicke der zweiten Kohlenstoffsenschicht kann im Bereich von 0,1 bis 0,9 liegen, während ein Bereich für dieses Verhältnis von 0,3 bis 0,7 als bevorzugt anzusehen ist.

Die erste Kohlenstoffsenschicht hat bevorzugt eine solche
20 Struktur, daß bei Einstrahlung von Laserlicht bei einer Wellenlänge von 514 nm (Emissionslinie des Ar-Ionen-Lasers) die erste Kohlenstoffsenschicht ein Raman-Spektrum erzeugt, bei dem nach Abzug eines Signal-Hintergrundes das Intensitätsverhältnis K_A eines für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332 cm^{-1} zu einem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei 1560 cm^{-1} im Bereich von 20 bis 0,5 liegt, wobei $K_A = I(S_A) / I(F_A)$ der Diamant-Wert für die erste Kohlenstoffsenschicht ist.
25

30 Das Intensitätsverhältnis K_A des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332 cm^{-1} zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei 1560 cm^{-1} liegt weiter bevorzugt im Bereich von 10 bis 1,0, der sich für das Anteilsverhältnis
35

nis von Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur zu Kohlenstoff anderer, beispielsweise graphitischer oder amorpher Struktur als besonders günstig für die erste Kohlenstoffschicht gezeigt hat.

5

Die zweite Kohlenstoffsicht hat vorzugsweise eine solche Struktur, daß bei Einstrahlung von Laserlicht bei einer Wellenlänge von 514 nm die zweite Kohlenstoffsicht ein Raman-Spektrum erzeugt, bei dem nach Abzug eines Signal-
10 Hintergrundes das Intensitätsverhältnis K_B des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332 cm^{-1} zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei 1560 cm^{-1} im Bereich von 2 bis 0,05 liegt, wobei $K_B = I(S_A) / I(F_A)$ der Diamant-
15 Wert für die zweite Kohlenstoffsicht ist.

Das Intensitätsverhältnis K_B des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332 cm^{-1} zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei 1560 cm^{-1} kann weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 0,1 liegen.
20

25

Für sämtliche vorgenannten Bereichsangaben gilt die Nebenbedingung, daß der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur in der zweiten Kohlenstoffsicht geringer ist als der Anteil an Kohlenstoff mit Kristall-Diamantstruktur in der ersten Kohlenstoffsicht, d. h. $K_A > K_B$. Grundsätzlich ist es auch möglich, daß bei der ersten Kohlenstoffsicht der Peak F und bei der zweiten Kohlenstoffsicht der Peak S 30 jeweils vollständig im Raman-Spektrum verschwindet.

Die zweite Kohlenstoffsicht weist bevorzugt und zur Abgrenzung gegenüber am Ende eines herkömmlichen CVD-Diamant-Beschichtungsverfahrens auftretenden Effekten, bei denen 35 eine im Sinne dieser Beschreibung nicht als Schicht zu be-

zeichnende, einige Atomlagen umfassende Nicht-Diamant-Struktur auftreten kann, eine Mindestdicke von 0,5 μm auf. Aus schlaggebend ist jedoch, daß die Dicke der zweiten Kohlen stoffschicht derart gewählt ist, daß sich ein gegenüber der 5 ersten Kohlenstoffschicht allein merklich erhöhtes Haftver mögen der Schichten am Substrat zeigt.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines mit Kohlenstoff beschichteten Bauteils, 10 beispielsweise eines Werkzeugs, mit den Schritten:

- a) Aufbringen einer ersten Kohlenstoffschicht, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur enthält, auf ein Substrat; und 15
- b) Aufbringen einer zweiten Kohlenstoffschicht, die in Bezug auf das Substrat weiter außen als die erste Kohlenstoffschicht liegt und einen gegenüber dem vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant- 20 Kristallstruktur der ersten Kohlenstoffschicht ver minderten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kri stallstruktur hat.

Die wesentlichen Verfahrensparameter zum Aufbringen von 25 Kohlenstoffschichten mit hohem Anteil an Kohlenstoff in Diamant-Kristallstruktur sind bekannt. Dazu gehören die Zuführung eines Kohlenstoffträgergases wie Methan sowie von molekularem Wasserstoff, die Einstellung einer geeigneten Substrattemperatur und die Beschichtungsdauer, über die in 30 erster Linie die Dicke der Kohlenstoffsichten eingestellt wird.

Bevorzugt sind in Schritt a) die Verfahrensbedingungen für das Aufbringen der ersten Kohlenstoffschicht für einen mög lichst hohen Anteil Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur 35

optimiert. Auf diese Weise erhält man bekannte Diamantbeschichtungen für Bauteile, die eine hervorragende Verschleißfestigkeit zeigen.

5 Bevorzugt werden in Schritt b) die Verfahrensbedingungen von Schritt a) zur Verminderung des Anteils an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur gegenüber der ersten Schicht geändert. Dies kann vorteilhafterweise dadurch geschehen, daß die Substrattemperatur in Schritt b) gegenüber Schritt a)

10 verringert ist. Außerdem kann in Schritt b) gegenüber Schritt a) auch der Anteil des eingesetzten Kohlenstoffträgergases erhöht werden, wodurch die Bedingungen für die Herstellung einer Kohlenstoffschicht mit hohem Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur "verschlechtert"

15 werden.

Beide genannten Maßnahmen zur Änderung der Verfahrensbedingungen von Schritt a) zu Schritt b) können einzeln oder auch in Kombination miteinander getroffen werden.

20 Es ist bei dem eingesetzten CVD-Verfahren, insbesondere dem Hot-Filament-CVD-Verfahren, auch möglich, in Schritt b) gegenüber Schritt a) den Abstand des Substrates von der Gasanregung zu erhöhen, oder die Zufuhr der Leistung für die Gasanregung herabzusetzen. Das Einbringen von Fremdgasen führt ebenfalls in den meisten Fällen zu einer Abnahme des Anteils von Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur. Ausnahmen bilden oxidierende Gase die auch zu einer Zunahme von Diamant führen können und so unterstützend zur Herstellung

25 der ersten Kohlenstoffschicht eingesetzt werden können. Auch der Fluß der Prozeßgase und der Druck in der Beschichtungsanlage können von ihren Idealwerten, die typischerweise in Schritt a) vorliegen, abweichend eingestellt werden, um die Verfahrensbedingungen für Schritt b) zu erreichen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren beispielhaft noch näher erläutert. Es zeigen:

5 Fig. 1 eine schematische Querschnittsansicht eines Ausschnitts eines beschichteten Bauteils;

Fig. 2 ein Beispielhaftes Raman-Spektrum zur Erläuterung des Diamant-Wertes;

10 Fig. 3 ein Raman-Spektrum der ersten Kohlenstoffschicht des Bauteils von Fig. 1;

15 Fig. 4 ein Raman-Spektrum der zweiten Schicht des Bauteils von Fig. 1;

Fig. 5 eine elektronenmikroskopische Abbildung eines mittels Bruch hergestellten Querschnitts einer Kante bei dem Bauteil von Fig. 1 bei etwa 1.500-facher Vergrößerung;

20 Fig. 6 einen Ausschnitt aus Fig. 5 bei etwa 6.500-facher Vergrößerung und

25 Fig. 7 eine elektronenmikroskopische Abbildung der äußeren Oberfläche der zweiten Kohlenstoffschicht des Bauteils von Fig. 1 bei etwa 6.500-facher Vergrößerung;

30 Fig. 8 zum Vergleich mit Fig. 7 eine Oberfläche einer gemäß einem konventionellen CVD-Diamant-Beschichtungsverfahren hergestellte Kohlenstoffschicht bei etwa 6.500-facher Vergrößerung.

Zunächst wird ein Beispielhaftes Verfahren beschrieben, mit dem ein Bauteil, das zwei Kohlenstoffschichten A, B auf-

weist, die sich durch ihren Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur unterscheiden, hergestellt werden kann (vgl. Fig. 1).

5 Bei dem Verfahren handelt es sich um ein sog. Hot-Filament-Verfahren.

Zur Vorbehandlung eines Substrates mit 6 Gew.-% Co, Rest Wolframcarbid mit mittlerer Korngröße von 1,5 μm wird zu-
10 nächst für 10 Minuten in 10%-iger Salpetersäure bei Raum-temperatur geätzt, wonach die Substratoberfläche für 3 Minuten in einer Suspension aus 200 ml destilliertem Wasser und 8 Karat Diamantpulver mit einer mittleren Korngröße von 5 μm bekeimt wurde.

15 Das weitere Verfahren wird in einer Multi-Filament-Beschichtungsvorrichtung durchgeführt, bei der ein oder mehrere Substrate zwischen zwei Ebenen von zueinander parallel ausgerichteten Heizleitern angeordnet sind, wobei auch die 20 Ebenen parallel zueinander liegen. Die wesentlichen Parameter für die Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung eines mit Kohlenstoff beschichteten Bauteils, beispielsweise eines Werkzeugs, mit den Schritten:

25 a) Aufbringen der ersten Kohlenstoffsicht A, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur enthält, auf ein Substrat M; und

30 b) Aufbringen der zweiten Kohlenstoffsicht B, die in Bezug auf das Substrat M weiter außen als die erste Kohlenstoffsicht A liegt und einen gegenüber dem vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur der ersten Kohlenstoffsicht A vermindernden Anteil an Kohlenstoff mit

Diamant-Kristallstruktur hat,

sind Druck in der Beschichtungsvorrichtung Anteile der Prozeßgase Wasserstoff und Methan an der Atmosphäre in der 5 Beschichtungsvorrichtung, Gesamtgasfluß pro Liter Volumen der Beschichtungsvorrichtung, Substrat-Heizleitertemperatur, Abstand Substrat-Heizleiter und Beschichtungsdauer.

Die nachfolgenden Tabellen 1 und 2 geben die Einstellungs-
10 werte für die Parameter an, wobei sich Tabelle 1 auf die Verfahrensbedingungen für die erste Kohlenstoffschicht A und Tabelle 2 auf die Verfahrensbedingungen für die zweite Kohlenstoffschicht B bezieht.

15

Tabelle 1:
Parameter zum Aufbringen von Schicht A

Parameter	Wert
Druck	20 hPa
Gas1 H ₂	99 Vol.-%
20 Gas2 CH ₄	1 Vol.-%
Gesamtgasfluß pro Liter Kammervolumen	25 ml _n /min/l
Substrattemperatur	850°C
Heizleitertemperatur	2000°C
Abstand Substrat-Heizleiter	10 mm
Dauer	12 h
Erzielte Schichtdicke	ca 4 µm
Erzielter Diamant-Wert K _A	ca. 5

25

Tabelle 2:
Parameter zum Aufbringen von Schicht B

Parameter	Wert
Druck	20 hPa
Gas1 H ₂	98,2 Vol.-%

Gas2 CH ₄	1,8 Vol.-%	
Gesamtgasfluß pro Liter Kamervolumen	25 ml _n /min/l	
Substrattemperatur	800°C	
Heizleitertemperatur	1910°C	
5	Abstand Substrat-Heizleiter	10 mm
	Dauer	12 h
	Erzielte Schichtdicke	ca. 3 μm
	Erzielter Diamant-Wert K _B	ca. 0,9

10 Beim Vergleich der Tabellen 1 und 2 wird ersichtlich, daß für den Schritt b) gegenüber dem Schritt a) die Heizleiter-temperatur und damit die Substrat-Temperatur erniedrigt, sowie der Anteil an dem Prozeßgas Methan erhöht ist. Dies führt dazu, daß in der zweiten Kohlenstoffschicht der Anteil 15 an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur vermindert ist, wobei Anteile aus Kohlenstoff mit Graphit-Kristallstruktur und amorpher Struktur entsprechend zunehmen.

20 In den Tabellen 1 und 2 ist außerdem der sog. Diamant-Wert K_A bzw. K_B aufgeführt, der sich auf den Anteil an Kohlenstoff in der betreffenden Kohlenstoffschicht A oder B mit Diamant-Kristallstruktur bezieht. Allgemein nimmt der Diamant-Wert mit zunehmendem Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur in der Kohlenstoffschicht zu. Die Bestimmung des 25 Diamant-Wertes wird nachfolgend anhand von Fig. 2 erläutert.

30 Fig. 2 zeigt ein beispielhaftes sog. Mikro-Raman-Spektrum. Solche Mikro-Raman-Spektren können gemessen werden, wenn Laser-Licht auf die Kohlenstoffschichten A, B des in Fig. 1 dargestellten Bauteils eingestrahlt werden. Die Form des Mikro-Raman-Spektrums wird durch die in Fig. 1 dargestellte Struktur eines gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellten Bauteils mit dem Substrat M, der ersten, unmittelbar auf dem Substrat M aufgebrachten Kohlenstoffschicht A

und der an die erste Kohlenstoffschicht A angrenzenden Kohlenstoffschicht B bestimmt.

Es wurde durchweg die grüne Anregungswellenlänge eines 5 Argon-Ionen-Lasers bei 514 nm verwendet. Die Spektren können sowohl nach Aufbringen der Schicht A oder B auf der Oberfläche genommen werden, als auch im Bruch oder Schliff von der Seite, wenn der gesamte Beschichtungsprozeß abgeschlossen ist.

10

Die in Figur 2 dargestellte Abhängigkeit der Raman-Streu-lichtintensität von der Wellenzahl (cm^{-1}) zeigt im Bereich der Wellenzahl 1332 cm^{-1} einen Peak mit geringer Linienbreite, der auf sp^3 -gebundenen kristallinen Kohlenstoff als 15 Diamant, zurückzuführen ist. Dieser Peak, hier im folgenden mit S bezeichnet, ist repräsentativ für die Struktur des Kohlenstoffs als Diamant-Kristallstruktur mit Fernordnung. Der Peak S entsteht durch die Anregung der dreifach entarteten T_{2g} -Phononen-Mode (gemäß der Gruppentheorie die 20 Punktgruppe O_h).

Weiterhin zeigt das Ramanspektrum von Figur 2 bei 1560 cm^{-1} einen weiteren Peak, hier als F bezeichnet, mit im Vergleich zu dem S erheblich größerer Linienbreite. Der Peak F röhrt 25 von Phasen des Kohlenstoffs her die keine Diamant-Kristallstruktur aufweisen, beispielsweise graphitische und amorphe Phasen. Der Peak F geht vornehmlich auf das in der Fachliteratur als G-Band bezeichnete Raman-Streulicht zurück. Das G-Band entsteht durch die Anregung der E_{2g} -Mode (gemäß 30 der Gruppentheorie die Punktgruppe D_{6h}) des kristallinen Graphits zurück wobei allerdings eine Linienverbreiterung durch amorphe und andere zusätzliche Phasen des Kohlenstoffs zu beobachten ist.

35 Als ein Maß für den Diamant-Anteil in den Kohlenstoffschich-

ten wird nunmehr das Verhältnis K_A (erste Kohlenstoffschicht) bzw. K_B (zweite Kohlenstoffschicht) der Peakhöhen S zu F nach Abzug des breiten Hintergrundes bestimmt, d.h.

5 $K_A = I(S_A)/I(F_A)$,
bzw.

$$K_B = I(S_B)/I(F_B).$$

Der Hintergrund beinhaltet das sogenannte D-Band sowie 10 Streulicht, das von dem spezifischen Messaufbau sowie von anderen Effekten wie Rayleigh-Streuung und Floreszenzstrahlung abhängt. Der Abzug des Hintergrundes für den Peak S gemäß Figur 2 wird dadurch vorgenommen, daß jeweils an der kurzwelligen und der langwelligen Seite des Peaks S ein 15 Punkt P1 und ein P2 definiert werden. Die Höhe des Peaks S ergibt sich aus der Differenz der Intensitätswerte für das Peak-Maximum im Bereich der Wellenzahl 1332 cm^{-1} und der Intensität des Hintergrundes für dieselbe Wellenzahl, wobei eine Verbindungsgerade zwischen den Punkten P1 und P2 zur 20 Abschätzung der Intensität des Hintergrunds dient.

Analog ergibt sich der Hintergrund für den Peak F aus einer Verbindungsgeraden durch den Punkt P2 und einem Punkt P3, der auf der kurzwelligen Seite des Peaks F angeordnet sind.

25 In speziellen Fällen können auch weitere Peaks auftreten, die jedoch nicht von Relevanz sind, wenn sie außerhalb des Wellenzahlniveaus $1200-1700 \text{ cm}^{-1}$ liegen oder ihre Größe geringer ist als die Peakhöhe der Peaks S und F. Beispielsweise ist bei 1140 cm^{-1} in gewissen Fällen ein Peak zu beobachten, der auf nanokristalline Diamanten zurückzuführen 30 ist. Ein bei 1355 cm^{-1} auftretender Peak (sogenanntes D-Band) ist ebenfalls Raman-Streulicht, das jedoch unter Verletzung der Auswahlregeln für die Raman-Streuung aufgrund erhöhter 35 Brennflächen-Streuung erzeugt wird. Das D-Band ist stark

verbreitert und wird durch die obene beschriebene Hintergrundkorrektur eliminiert.

Der Diamant-Wert K_A bzw. K_B dient zur Identifizierung der 5 ersten und der zweiten Kohlenstoffschicht und ist nur inso- weit mit dem wirklichen Diamantanteil verknüpft, als das im mathematischen Sinne eine streng monotone Abhängigkeit be- steht.

10 Der Anteil an Diamant ist wesentlich höher als die relativen Peakhöhen von S und F vorgeben. Nach Zhu, W. et al., "Characterization of diamond films on binderless W.-Mo composite carbide", in Diamond and Related Materials, 3 (1994) S. 1270-1276 und anderen Literaturstellen fällt die Streuinten- 15 sität des Peaks für Diamant etwa 50-100 mal schwächer aus als für die anderen Phasen. D.h. beim Vorliegen eines S- Peaks ist von einem weit überwiegenden Anteil von Diamant in der Schicht auszugehen.

20 Bereits solche geringen Abweichungen zwischen der ersten und der zweiten Kohlenstoffschicht führen zu erheblichen Vor- teilen hinsichtlich der Haftfestigkeit der Kohlenstoff- schicht insgesamt am Substrat. Bei dem Beispiel von Figur 2 beträgt der Diamant-Wert 1,45.

25 Figur 3 ist ein Mikro-Raman-Spektrum der ersten Kohlenstoff- schicht mit hohem Anteil sp^3 -gebundenem Kohlenstoff mit Fernordnung. Der Peak F ist sehr klein ausgebildet, während der Peak S deutlich hervortritt. Eine Auswertung des Raman- 30 Spektrums führt zu einem Diamant-Wert von 5,3.

Besonders aussagekräftige Mikro-Raman-Spektren lassen sich für die Kohlenstoffschichten A und B gewinnen, wenn das zu untersuchende, diamantbeschichtete Bauteil zur Erzeugung 35 eines Querschnitts gebrochen oder geschliffen wird. Die

Raman-Spektren können dann aufgrund der Bruch- bzw. Schliff-Flächen aufgenommen werden. Das Aussehen einer Bruch-Fläche wird nachfolgend anhand der Fig. 5 und 6 veranschaulicht.

- 5 Figur 4 gibt ein Mikro-Raman-Spektrum der zweiten Kohlenstoffschicht des Bauteils wieder. Hinsichtlich der Peaks S und F sind die Verhältnisse umgekehrt als in Figur 3. Es ergibt sich ein Diamant-Wert von 0,85.
- 10 Die Figuren 5 und 6 zeigen das Schichtsystem auf dem Bauteil als elektronenmikroskopische Aufnahme eines künstlich herbeigeführten Bruches, wobei Fig. 6 einen außen liegenden Ausschnitt von Fig. 5 darstellt. Die Kohlenstoffschichten A und B sowie das Substrat M sind jeweils eingezzeichnet.
- 15 Anhand der Fig. 7 und 8 wird die unterschiedliche Oberflächenstruktur der zweiten Kohlenstoffschicht B (Fig. 7) gegenüber der Oberflächenstruktur einer herkömmlich erzeugten PVD-Diamantbeschichtung verdeutlicht. Der höhere Anteil 20 amorpher Phasen bei der in Fig. 7 dargestellten Oberfläche ist ohne weiteres erkennbar.

(05663.3)

Ansprüche

1. Beschichtetes Bauteil, insbesondere beschichtetes Werkzeug zur Zerspanung, mit einem Substrat und einer auf dem Substrat aufgebrachten ersten Kohlenstoffschicht, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß
10 mindestens eine in Bezug auf das Substrat (M) weiter außen als die erste Kohlenstoffschicht (A) angeordnete zweite Kohlenstoffschicht (B) vorgesehen ist, bei der der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur geringer ist als der vorbestimmte Anteil an Kohlenstoff mit Kristall-Diamantstruktur in der ersten Kohlenstoffschicht (A).
15
2. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Kohlenstoffschicht (B) unmittelbar auf die erste Kohlenstoffschicht (A) aufgebracht ist.
20
3. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der ersten (A) und der zweiten Kohlenstoffschicht (B) eine Zwischenschicht gebildet ist, bei der der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur stetig von der ersten Kohlenstoffschicht (A) in Richtung auf die zweite Kohlenstoffschicht (B) abfällt.
25
- 30 4. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Gesamtschichtdicke der ersten Kohlenstoffschicht (A) und der zweiten Kohlenstoffschicht (B) im Bereich von 1 bis 40 μm aufweist.
- 35 5. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß

eine Gesamtschichtdicke der ersten Kohlenstoffschicht (A) und der zweiten Kohlenstoffschicht (B) im Bereich von 4 bis 20 μm aufweist.

5 6. Bauteil nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Gesamtschichtdicke der ersten Kohlenstoffschicht (A) und der zweiten Kohlenstoffschicht (B) im Bereich von 6 bis 15 μm gebildet wird.

10 7. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Dicke der ersten Kohlenstoffschicht (A) zu der Dicke der zweiten Kohlenstoffschicht (B) im Bereich von 0,1 bis 0,9 liegt.

15 8. Bauteil nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Dicke der ersten Kohlenstoffschicht (A) zu der Dicke der zweiten Kohlenstoffschicht (B) im Bereich von 0,3 bis 0,7 liegt.

20 9. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Kohlenstoffschicht (A) eine solche Struktur hat, daß bei Einstrahlung von Laserlicht bei einer Wellenlänge von 514 nm die erste Kohlenstoffschicht (A) ein Raman-Spektrum erzeugt, bei dem nach Abzug eines Signal-Hintergrundes das Intensitätsverhältnis K_A eines für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332 cm^{-1} zu einem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei 1560 cm^{-1} im Bereich von 20 bis 0,5 liegt.

30 10. Bauteil nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Intensitätsverhältnis K_A des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332 cm^{-1} zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kri-

stallstruktur repräsentativen Peak F bei 1560 cm^{-1} im Bereich von 10 bis 1,0 liegt.

11. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Kohlenstoffschicht (B) eine solche Struktur hat, daß bei Einstrahlung von Laserlicht bei einer Wellenlänge von 514 nm die zweite Kohlenstoffschicht (B) ein Raman-Spektrum erzeugt, bei dem nach Abzug eines Signal-Hintergrundes das Intensitätsverhältnis K_B des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332 cm^{-1} zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei 1560 cm^{-1} im Bereich von 2 bis 0,05 liegt.
- 15 12. Bauteil nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Intensitätsverhältnis K_B des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332 cm^{-1} zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei 1560 cm^{-1} im Bereich von 1 bis 0,1 liegt.
- 20 13. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Kohlenstoffschicht (B) eine Mindestdicke von $0,5\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.
- 25 14. Verfahren zur Herstellung eines mit Kohlenstoff beschichteten Bauteils, beispielsweise eines Werkzeugs, mit den Schritten:
 - 30 a) Aufbringen einer ersten Kohlenstoffschicht (A), die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur enthält, auf ein Substrat (M); und

5 b) Aufbringen einer zweiten Kohlenstoffschicht (B), die in Bezug auf das Substrat (M) weiter außen als die erste Kohlenstoffschicht (A) liegt und einen gegenüber dem vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur der ersten Kohlenstoffschicht (A) vermindernden Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur hat.

10 15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem in Schritt a) die Verfahrensbedingungen für das Aufbringen der ersten Kohlenstoffschicht (A) für einen möglichst hohen Anteil Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur optimiert sind.

15 16. Verfahren nach Anspruch 4 oder 15, bei dem in Schritt b) die Verfahrensbedingungen von Schritt a) zur Vermin-
derung des Anteils an Kohlenstoff mit Diamant-Kristall-
struktur gegenüber der ersten Kohlenstoffschicht (A) geändert werden.

20 17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem in Schritt b) ge-
genüber Schritt a) die Substrattemperatur verringert wird.

25 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 oder 17, bei dem in Schritt b) gegenüber Schritt a) der Anteil des ein-
gesetzten Kohlenstoffträgergases erhöht wird.

(05663.3)

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Bauteil, insbesondere beschichtetes Werkzeug zur Zerspanung, mit einem Substrat und einer auf dem Substrat aufgebrachten ersten Kohlenstoffschicht, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur aufweist. Bei einem solchen Bauteil besteht das Problem, daß die Haftfestigkeit der ersten Kohlenstoffschicht am Substrat in vielen Fällen nicht zufriedenstellend ist.

Dieses Problem wird dadurch gelöst, daß eine in Bezug auf das Substrat weiter außen als die erste Kohlenstoffschicht angeordnete zweite Kohlenstoffschicht vorgesehen ist, bei der der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur geringer ist als der vorbestimmte Anteil an Kohlenstoff mit Kristall-Diamantstruktur in der ersten Kohlenstoffschicht.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines solchen beschichteten Bauteils.

(ohne Figur zu veröffentlichen)

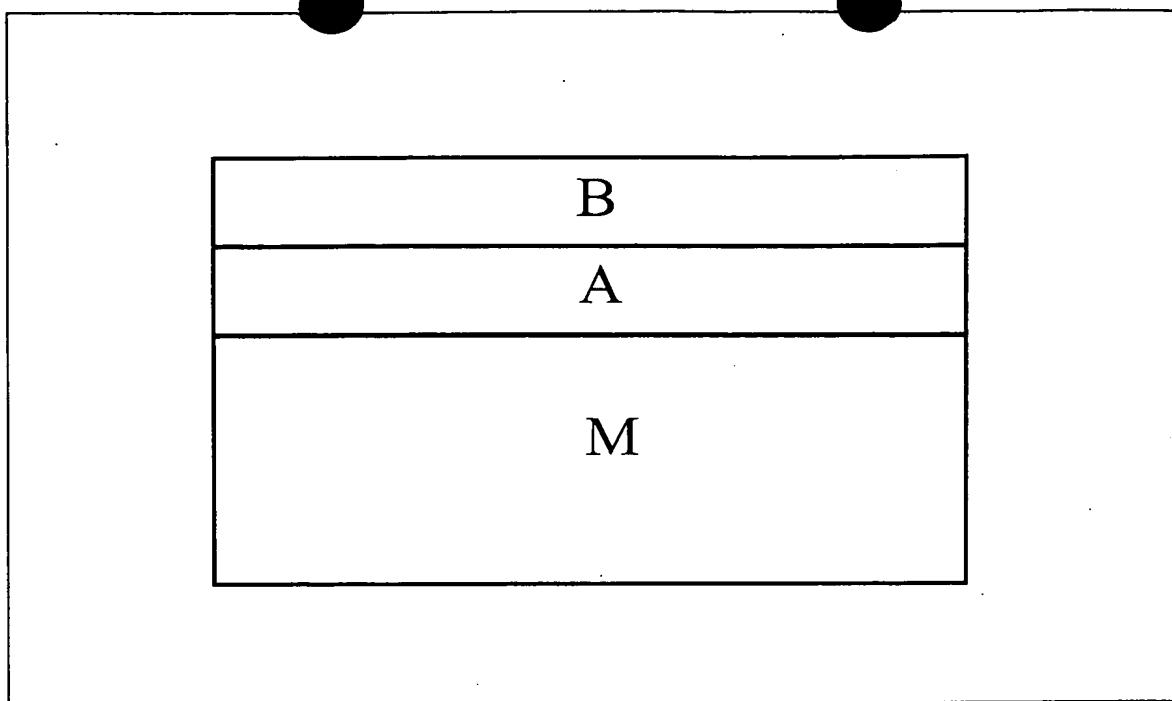


Fig. 1

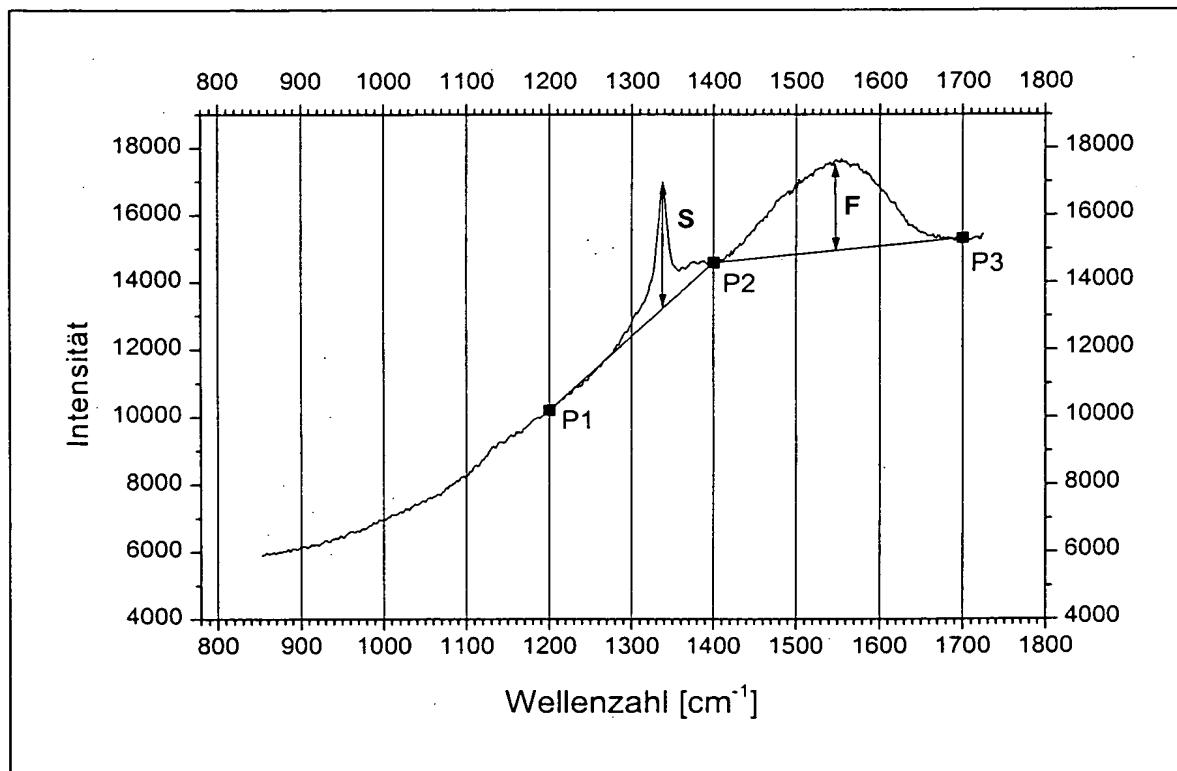


Fig. 2

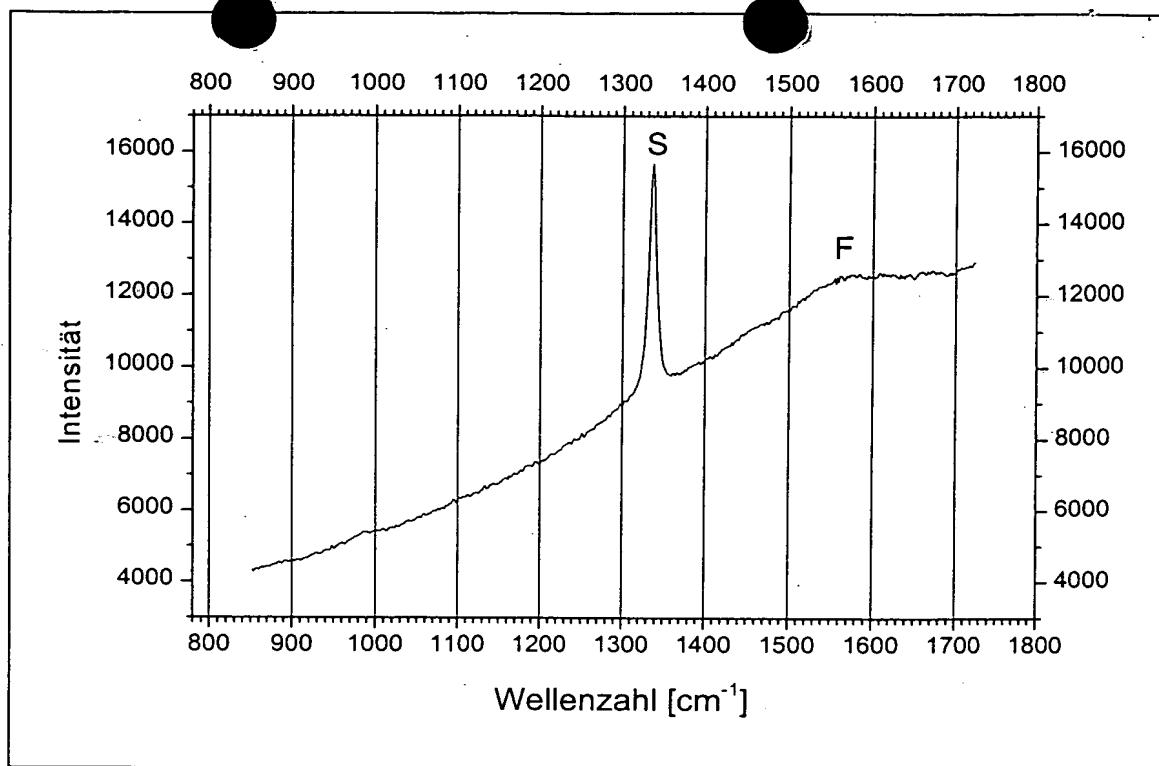


Fig. 3

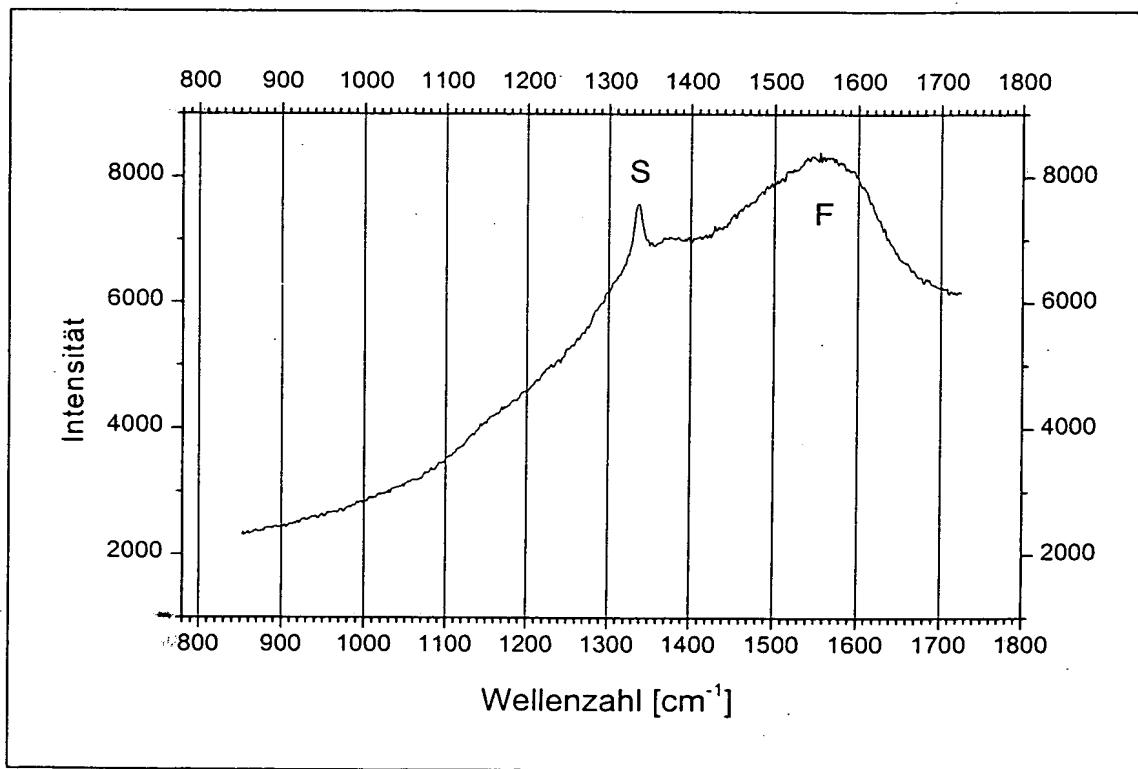


Fig. 4

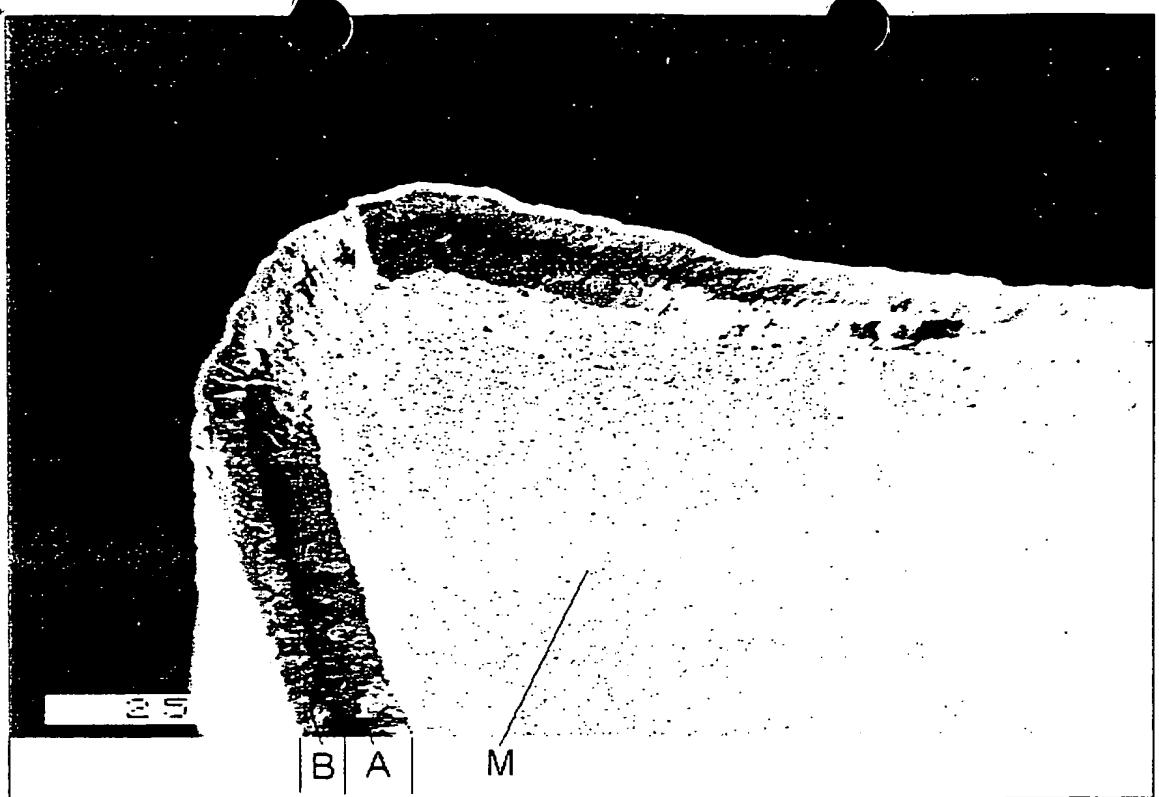


Fig. 5

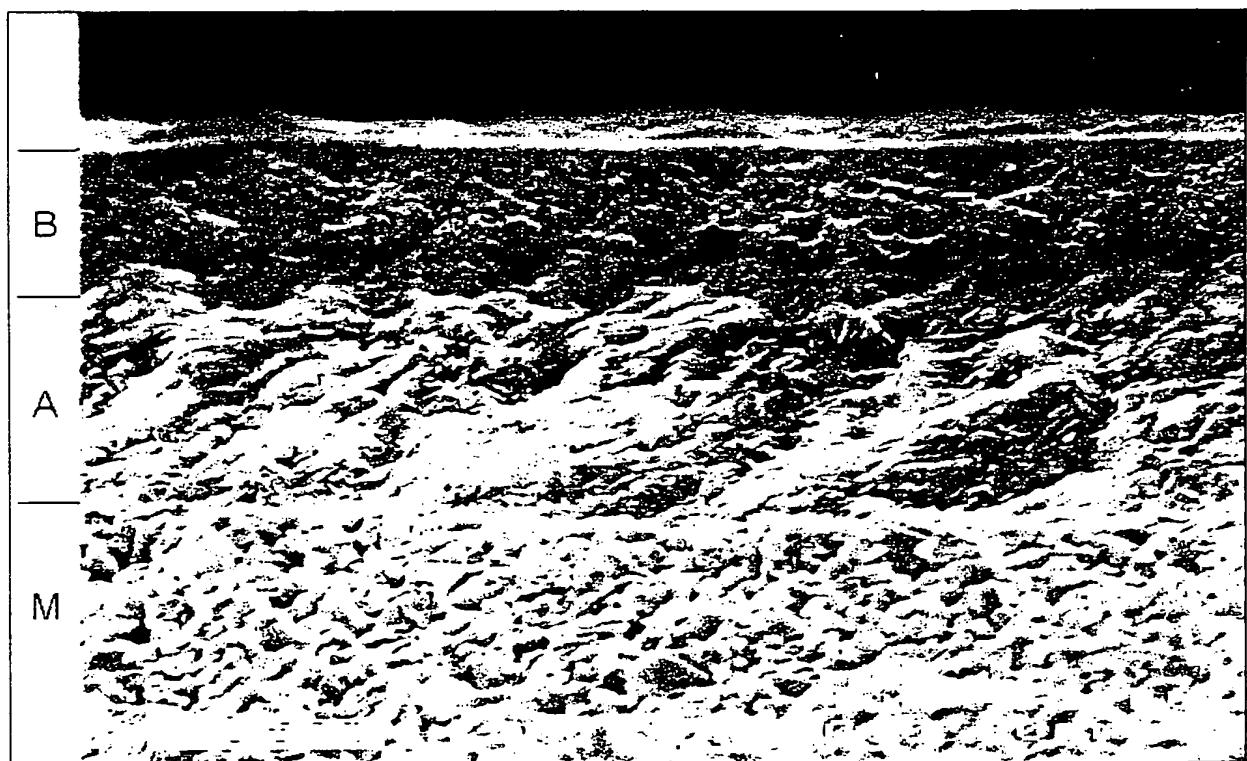


Fig. 6

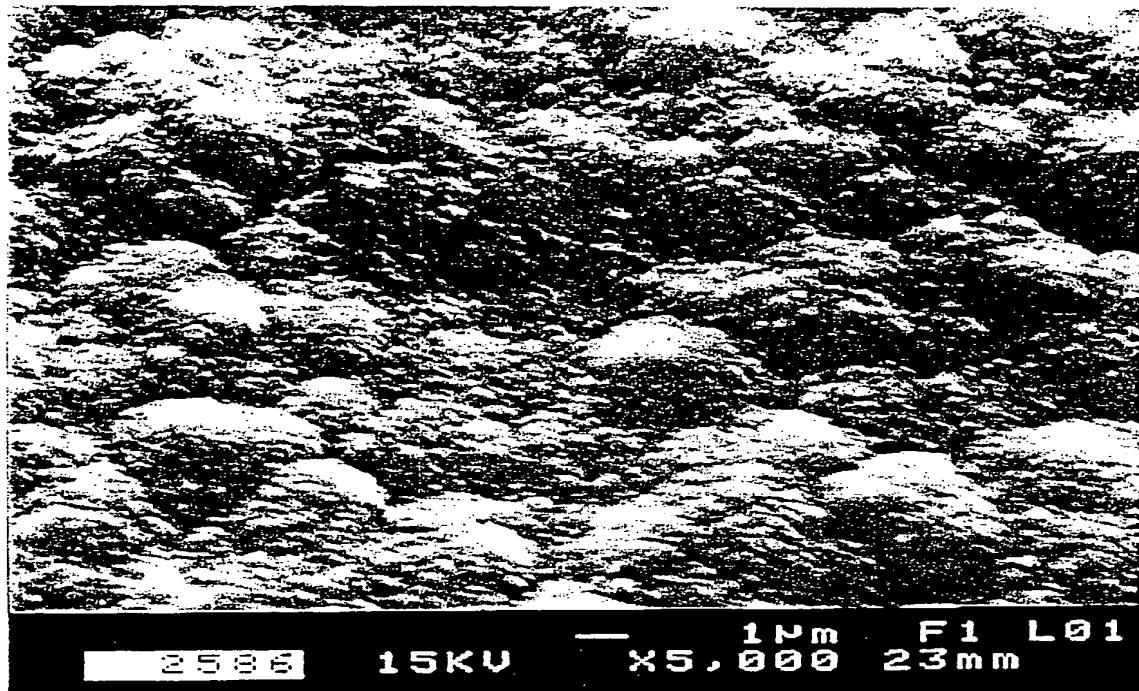


Fig. 7

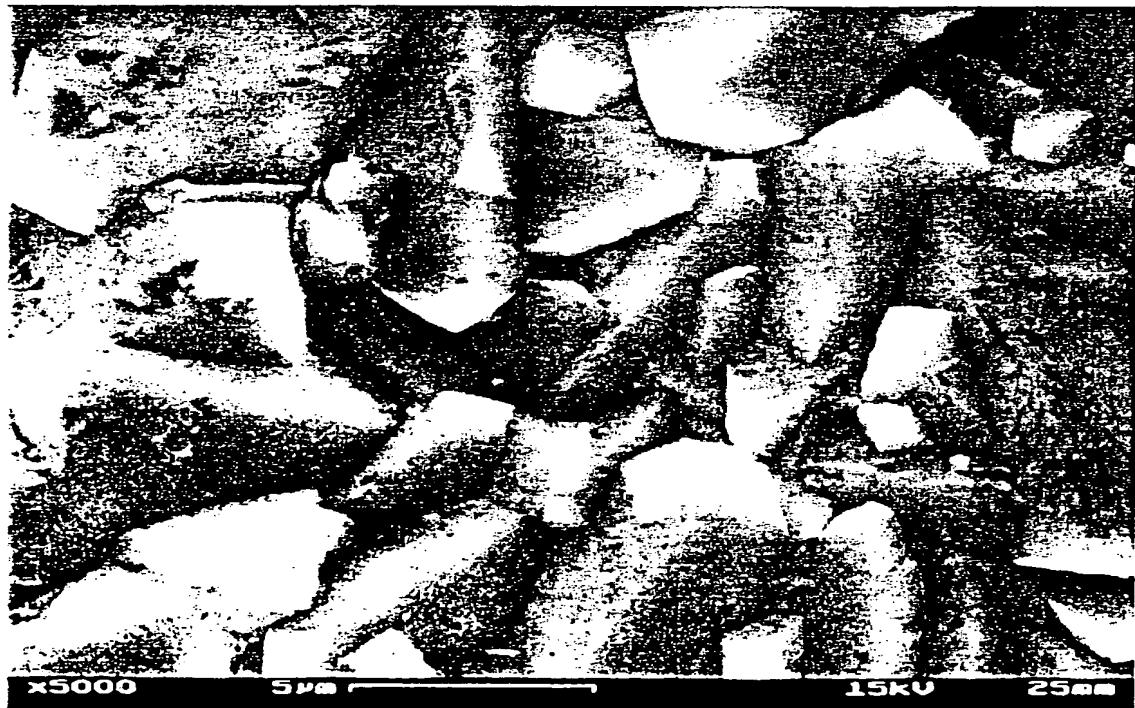


Fig. 8